

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-194910

(43)公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

B

W

A 6 1 L 2/18

A 6 1 L 2/18

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-13413

(22)出願日

平成9年(1997) 1月8日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 井上 敬文

神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘
紡株式会社基礎科学研究所内

(54)【発明の名称】 化粧料および化粧水

(57)【要約】

【課題】肌荒れがなく、感触にすぐれ且つ殺菌効果を有する化粧料および化粧水を提供することにある。

【解決手段】ヨウ素イオン (I^-) とマンガニオン (Mn^{2+}) を含む酸性水溶液にアルカリを添加し、pH 2.5～pH 7.0に調整して得られる殺菌性水溶液を配合することを特徴とする化粧料および化粧水。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヨウ素イオンとマンガンイオンを含む酸性水溶液にアルカリを添加し、 $\text{pH}2.5 \sim \text{pH}7.0$ に調整して得られる殺菌性水溶液を含有することを特徴とする化粧料。

【請求項2】 請求項1に記載の殺菌性水溶液を含有することを特徴とする化粧水。

【請求項3】 マンガンイオンとヨウ素イオンの重量比が $10:1$ 乃至 $1:30$ である請求項1記載の化粧料。

【請求項4】 マンガンイオンとヨウ素イオンの重量比が $10:1$ 乃至 $1:30$ である請求項2記載の化粧水。

【請求項5】 マンガンイオンが、硫酸マンガンまたは塩化マンガンであり、且つヨウ素イオンがアルカリ金属塩である請求項1または3記載の化粧料。

【請求項6】 マンガンイオンが、硫酸マンガンまたは塩化マンガンであり、且つヨウ素イオンがアルカリ金属塩である請求項2または4記載の化粧水。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、肌荒れがなく、感触にすぐれ且つ殺菌効果を有する化粧料および化粧水に関する。

【0002】

【従来の技術】腋臭などの不快臭の発生は皮脂腺より分泌される脂質が皮膚に存在する細菌により分解されて生成すると考えられている。また、分解された脂質がニキビなどの肌荒れを引き起こすと言われている。これらの原因となる細菌を除去すればスキンケアに効果を示すと考えられているが、通常の殺菌剤を用いると薬剤の刺激によりかえって肌荒れを誘発する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは上記の課題について鋭意検討した結果、ヨウ素イオン(I^-)とマンガンイオン(Mn^{2+})を含む酸性水溶液にアルカリを添加して得られる液体が強い殺菌活性を有すること、さらに肌に塗布した場合肌荒れがなく、優れた感触を有することを見だし、本発明を完成するに至ったものであって、その目的とするところは、肌荒れがなく、感触にすぐれ且つ殺菌効果を有する化粧料および化粧水を提供するにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、ヨウ素イオンとマンガンイオンを含む酸性水溶液にアルカリを添加し、 $\text{pH}2.5 \sim \text{pH}7.0$ に調整して得られる殺菌性水溶液を含有することを特徴とする化粧料によって達成される。

【0005】尚、ヨウ素は水溶液中ではヨウ素分子(I_2)、次亜ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸イオン、ヨウ素酸イオン、ヨウ素イオン(I^-)、三ヨウ素イオンなどの形で存在するが、この内殺菌活性を有するものは、ヨウ素

分子、次亜ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸イオンであり、本発明の構成成分であるヨウ素イオン単独では殺菌活性はないと言われている。また、マンガンイオン単独での殺菌活性も知られていない。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成について詳細に説明する。

【0007】本発明におけるヨウ素イオンは、水溶液中でヨウ素イオンに解離するヨウ化物により与えられる。該ヨウ化物としては、水溶液中でヨウ素イオン(I^-)に解離する化合物であれば特に限定されず、例えば、金属ヨウ化物のアルカリ金属（具体的にはヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなど）およびアルカリ土類金属ヨウ化物（具体的にはヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウムなど）などが挙げられる。

【0008】本発明におけるマンガンイオン(Mn^{2+})は、水溶液中でマンガンイオンに解離する化合物により与えられる。該化合物としては、水溶液中でマンガンイオンに解離する化合物であれば特に限定されず、例えば、酸とマンガンによる塩（具体的には硫酸マンガン、塩化マンガンなど）が挙げられる。

【0009】本発明に用いるヨウ素イオンとマンガンイオンを含む酸性水溶液は、水に酸を添加して得られる酸性液に、水溶液中でヨウ素イオンに解離するヨウ化物と水溶液中でマンガンイオンに解離する化合物を溶解することにより得られる。あるいは、ヨウ素イオンとマンガンイオンを含む水溶液に酸を混合するなど通常の酸性水溶液の調製方法に準じて容易に調製することができる。さらにはヨウ素イオンとマンガンイオンを含むアルカリ性もしくは中性の天然水に酸を添加して調製することができるが、特に前記方法に限定されるものではない。尚、ここで用いる酸としては硫酸、塩酸、硝酸などの無機の強酸が好ましい。また、ヨウ素イオンとマンガンイオンを含む酸性水溶液として直接用いることも可能である。

【0010】本発明に用いられるアルカリとしては、水溶液とした場合にアルカリ性を示す化合物または酸性水溶液に添加することで pH を中性に近づける化合物であれば特に限定されない。例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど）、アルカリ土類金属の酸化物（酸化マグネシウム、酸化カルシウムなど）、水溶液とした場合にアルカリ性を示す塩（メタケイ酸ナトリウムなど）が挙げられる。

【0011】本発明に用いられる酸性水溶液中のマンガンイオン又はヨウ素イオンの濃度としては、化粧料の場合は、水溶液総量を基準として $0.6 \sim 300 \text{ ppm}$ が好ましく、化粧水の場合は水溶液総量を基準として $0.3 \sim 300 \text{ ppm}$ が好ましい。

【0012】本発明に用いられる酸性水溶液中のマンガ

ンイオンとヨウ素イオンの重量比としては、通常 10 : 1 ~ 1 : 30 が好ましく、特に 1 : 1 ~ 1 : 10 が好ましい。また、殺菌活性は酸性水溶液に含まれているマンガンイオンあるいはヨウ素イオンの含有量の少ないイオン種の方に大きく依存するため、マンガンイオンとヨウ素イオンの比が 1 に近い方が、イオンの濃度に対する殺菌活性の効率が良いという点で好ましい。

【0013】また、マンガンイオンに対してヨウ素イオンの量比が高いと沈殿を生じにくいという点で好ましい。

【0014】本発明に用いられる酸性水溶液に添加するアルカリの量としては、沈殿防止効果に優れるという点で、添加後の pH が 7 以下となる量が好ましい。

【0015】本発明に用いられる殺菌性水溶液としては、その目的に適した殺菌活性を持つように酸性水溶液中のマンガンイオンおよびヨウ素イオンの濃度を前記の如く調製し、これに前記の如くアルカリを添加したものが挙げられる。尚、必要な殺菌活性以上の高い濃度のマンガンイオンおよびヨウ素イオンに対してアルカリを加え調製されたものについては、これを希釈して化粧料および化粧水に用いることができる。

【0016】本発明の化粧料としては、石鹸、シャンプー、頭髮料、クリームなどの剤形が挙げられる。

【0017】本発明の化粧料中の殺菌性水溶液の含有量としては、化粧料の総量を基準として 0.1 重量% ~ 50 重量% が好ましい。

【0018】本発明の化粧水としては、前記殺菌性水溶液をそのまま用いることができ、更には、一般的に配合される所の基剤、例えば、各種油剤、湿潤剤、界面活性剤等を適宜配合することができる。

【0019】本発明の化粧料中の殺菌性水溶液の含有量としては、化粧水総量を基準として 0.1 重量% ~ 100 重量% が好ましい。

【0020】

【実施例】以下、試験例及び実施例により本発明を詳説する。尚、以下において「%」は重量%を意味する。また特にことわらない限り、ヨウ素イオンはヨウ化カリウム、マンガンイオンは硫酸マンガンから調製し、殺菌活性は以下に示す殺菌力試験により測定した。

【0021】殺菌力試験

SCD 培地「ダイゴ」(日本製薬製)で、37℃、一晚培養した黄色ブドウ球菌(Staphylococcus aureus) FDA 209P 株を 5% 容量 SCD 培地に植菌し、2 時間、37℃で振盪培養した菌体を用いた。菌体は室温で食塩水(8 g/l)を用いて 2 度洗浄後、等量の同食塩水に懸濁し、OD₃₉₀ = 1.0 となるよう同食塩水で希釈後、25℃で保持した。供試料 4 ml に対して菌体懸濁液 0.04 ml を加え、42℃、10 分間保持した場合の生菌数の変化を追った。尚、この試験での初発菌数は 1 ~ 2 × 10⁶ cells/ml であった。

【0022】試験例 1 (マンガンイオンとヨウ素イオンの殺菌活性)

マンガンイオンを 1 g/l、ヨウ素イオンを 1 g/l、さらに硫酸を 1 g/l 含む酸性水溶液を調製した。また、同様にヨウ素イオンを 1 g/l、硫酸を 1 g/l 含むがマンガンイオンを含まない酸性水溶液、マンガンイオンを 1 g/l、硫酸を 1 g/l 含むがヨウ素イオンを含まない酸性水溶液を調製した。尚、マンガンイオンとしては、硫酸マンガンもしくは塩化マンガンの水溶液を、ヨウ素イオンとしては、ヨウ化カリウムもしくはヨウ化ナトリウムの水溶液を用いた。

【0023】これらの酸性水溶液(pH 1.8 ~ 1.9)に水酸化ナトリウムを添加して試験液とした。試験液を 50 mM のリン酸緩衝液(pH 3.0)で、0.1%、0.3%に希釈したものを、併せて殺菌力試験に供した。結果を表 1 に示す。

【0024】

【表 1】

Mn, I 濃度(ppm)	試験液含有量(%)	MnSO ₄			MnCl ₂			Mn-Free	
		KI	NaI	I-Free	KI	NaI	I-Free	KI	NaI
1	0.1	+	+	-	+	+	-	-	-
3	0.3	+	+	-	+	+	-	-	-
1000	100	+	+	-	+	+	-	-	-
MnSO ₄ : 硫酸マンガン、MnCl ₂ : 塩化マンガン、KI : ヨウ化カリウム、NaI : ヨウ化ナトリウム、Mn-Free : マンガン無添加、I-Free : ヨウ素無添加、+ : 強い殺菌効果、± : 弱い殺菌効果、- : 殺菌効果は認められない。									

【0025】試験例 2 (マンガンイオンとヨウ素イオンの殺菌活性)

表 2 に示したマンガンイオンもしくはヨウ素イオンと硫

酸 1 g/l を含む酸性水溶液(pH 1.8 ~ 1.9)を調製した。これらに水酸化ナトリウムを添加して pH 3.0 とした後、50 mM のリン酸緩衝液(pH 3.0)で希釈して殺菌力

試験に供した。

【0026】

【表2】

I 濃度 (ppm)	Mn 濃度 (ppm)			
	0.3	1.0	3.0	10
0.3	±	+	+	+
1.0	+	+	+	+
3.0	+	+	+	+
10	+	+	+	+

Mn : マンガンイオン、I : ヨウ素イオン
 + : 強い殺菌効果、± : 弱い殺菌効果、- : 殺菌効果は認められない。

【0027】試験例3（酸性水溶液に対するアルカリの

添加量と殺菌活性）

硫酸濃度を変え、マンガンイオン1g/l、ヨウ素イオン1g/lを含む酸性水溶液を調製した。これらに水酸化ナトリウムを添加してpH 3.0とした後、50 mMのリン酸緩衝液（pH 3.0）で希釈して殺菌力試験に供した。結果を表3に示す。水酸化ナトリウム無添加の試験液は殺菌活性が認められず、殺菌活性は水酸化ナトリウムの添加量に依存して高くなった。この結果はマンガンイオンとヨウ素イオンを含む酸性水溶液に対してさらにアルカリを添加することが、殺菌活性を発生させるのに必要であることを示している。

【0028】

【表3】

Mn, I 濃度 (ppm)	pHを3.0とするのに要したアルカリの量 (N) *			
	0	0.004	0.02	0.06
3.0	-	±	+	+
10	-	+	+	+
30	-	+	+	+
酸性水溶液のpH	3.0	2.4	1.9	1.4
硫酸濃度(g/l)	0.09	0.3	1.0	3.0

* 最終液量に対する化学当量濃度、Mn : マンガンイオン、I : ヨウ素イオン、+ : 強い殺菌効果、± : 弱い殺菌効果、- : 殺菌効果は認められない。

【0029】試験例4（酸の種類と殺菌活性）

酸の種類を変え、マンガンイオン1g/lとヨウ素イオン1g/lを含む酸性水溶液を調製した。これらに水酸化ナトリウムを添加してpH 3.0とした後、50 mMのリン酸緩衝液（pH 3.0）で希釈して殺菌力試験に供した。表4に示された結果で明らかなよう、本発明で用いる酸性水

溶液には、硫酸に限らず他の酸を用いることができる。又、硫酸、硝酸、塩酸などの無機の強酸を用いると強い殺菌活性が得られる。

【0030】

【表4】

Mn, I 濃度 (ppm)	硫酸 1 g/l	硝酸 1 g/l	塩酸 1 g/l	リン酸 3 g/l	酢酸 30 g/l
10	+	+	+	+	±
30	+	+	+	+	+
100	+	+	+	+	+
pH	1.9	2.1	2.2	2.0	2.5
Mn, I : マンガンイオンあるいはヨウ素イオン、pH : アルカリを添加する前の酸性水溶液の pH、+ : 強い殺菌効果、± : 弱い殺菌効果、- : 殺菌効果は認められない。					

【0031】試験例5（アルカリの種類と殺菌活性）
硫酸1g/l を酸として用い、マンガンイオン1g/l、ヨウ素イオン1g/l を含む酸性水溶液を調製した。これらに種々のアルカリを添加して pH 3.0 とした後、50 mM のリン酸緩衝液（pH 3.0）で希釈して殺菌力試験に供し

た。表5に示された結果で明らかなよう、本発明で用いるアルカリは水酸化ナトリウムに限ったものではなく、他のアルカリを用いることができる。

【0032】

【表5】

Mn, I 濃度 (ppm)	アルカリの種類				
	NaOH	KOH	CaO	NH ₃	メタ硅酸Na
3.0	+	+	+	±	±
10	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+
100	+	+	+	+	+
Mn, I : マンガンイオンあるいはヨウ素イオン、NaOH : 水酸化ナトリウム、KOH : 水酸化カリウム、CaO : 酸化カルシウム、NH ₃ : アンモニア、メタ硅酸Na : メタ硅酸ナトリウム、+ : 強い殺菌効果、± : 弱い殺菌効果、- : 殺菌効果は認められない。					

【0033】試験例6（殺菌効果に及ぼすpHの影響）
マンガンイオン1g/l、ヨウ素イオン1g/l、硫酸0.6g/l を含む酸性水溶液に水酸化ナトリウムを添加して pH 3.0 とした。この試験液を種々のpHに調整した50 mM のリン酸緩衝液で希釈し、殺菌力試験に供した。表6に

示した結果から明らかなよう、本発明により得られた化粧水には酸性から中性に至る広い pH 域で殺菌効果が認められた。

【0034】

【表6】

Mn, I 濃度 (ppm)	pH				
	3	4	5	6	7
0	-	-	-	-	-
10	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+

Mn, I : マンガンイオンあるいはヨウ素イオン、+ : 強い殺菌効果、± : 弱い殺菌効果、- : 殺菌効果は認められない。

【0035】実施例1（化成品を原料とした殺菌性水溶液（化粧水）の製造）

0.3 g の濃硫酸を蒸留水約 950 ml で希釈後、これに硫酸マンガン 3mg、ヨウ化カリウム 3mg を溶解した。この酸性水溶液に 10 N 水酸化ナトリウムを添加して pH を 4.0 に調整後、蒸留水を加えて液量を 1,000 ml に合わせて殺菌性水溶液（化粧水）を製造した。この化粧水中のマンガンイオン濃度は 0.7 ppm、ヨウ素イオン濃度は 2.3 ppm であった。

【0036】実施例2（天然水を原料とした殺菌性水溶液（化粧水）の製造）

マンガンイオンとヨウ素イオンを含む酸性水として群馬県我妻郡草津町湯畑より湧出する温泉水を用いた。採取した温泉水にはマンガンイオンが 1.5 mg/l (1.5ppm)、ヨウ素イオンが 0.7 mg/l (0.7ppm) 含まれていた。pH

が 2.0 である温泉水に対して水酸化ナトリウムを加えて pH を 3.0 に調整し、殺菌性水溶液（化粧水）を得た。

【0037】表7に示した菌株を使用し、アクネ菌は48時間、37℃で、その他の菌は24時間、32℃でブイヨン培養した。これらの菌体を 8 g/l 食塩水で洗浄後、菌数が 10^8 10^9 cells/ml となるよう同食塩水で調整して菌体懸濁液とした。実施例1および2で製造した化粧水 3.8 ml に対して、菌体懸濁液 0.2 ml を混合し、室温で4時間静置した。この処理液 0.1ml をブイヨン培地 10 ml に植菌し、アクネ菌は48時間37℃で、その他の菌は24時間32℃で静置して、生育の有無を調べた。培地としてアクネ菌はBHI培地（Difco社製）、その他の菌はSCD培地「ダイゴ」（日本製薬製）を使用した。

【0038】

【表7】

試験菌株	略称
Staphylococcus epidermidis IAM12013	エピデルミディス菌
Propionibacterium acnes RIMD160001	アクネ菌
Bacillus subtilis IAM1069	枯草菌
Staphylococcus aureus IAM12082	黄色ブドウ球菌
Escherichia coli IAM1239	大腸菌
Pseudomonas aeruginosa IAM1007	緑膿菌

【0039】表8に示したよう、本化粧水はエピデルミディス菌、アクネ菌などの皮膚常在菌を含む、幅広い菌種に対して殺菌効果を示す。

【0040】

【表8】

試験菌	実施例1	実施例2
エピデルミディス菌	-	-
アクネ菌	-	-
枯草菌	-	-
黄色ブドウ球菌	-	-
大腸菌	-	-
緑膿菌	-	-

+ : 生育有り。- : 生育は認められず。

【0041】実施例1および実施例2で製造した化粧水

(殺菌性水溶液)をそれぞれ水道水を対照として皮膚に塗布し、使用感を10人のパネルにより比較した。比較は対照2点、化粧水1点による3点識別法を用いた。
【0042】表9に示すよう、本化粧水(殺菌性水溶

液)はしっとり感に優れる。

【0043】

【表9】

	正解者	官能評価
実施例1	7人	しっとり感に優れる
実施例2	8人	しっとり感に優れる

【0044】実施例3および4(スキนครリーム)

実施例1または実施例2の殺菌性水溶液(化粧水)を表10の組成でそれぞれ配合し、スキนครリームを調整し

た。

【0045】(1)組成

【表10】

	原料成分	配合量 重量%	
		実施例3	実施例4
(A)	蜜ろう	2.0	2.0
	ステアリン酸	5.0	5.0
	ステアリルアルコール	5.0	5.0
	還元ラノリン	2.0	2.0
	スクワラン	20.0	20.0
	ソルビタンモノステアレート	8.0	8.0
	ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート	3.0	3.0
(B)	化粧水(実施例1)	49.2	—
	化粧水(実施例2)	—	49.2
	プロピレングリコール	5.0	5.0
	セチル硫酸ナトリウム	0.5	0.5
	メチルパラベン	0.2	0.2
	キサンタンガム	0.1	0.1

【0046】(2)調整法

(A)成分および(B)成分を各々80℃に加熱溶解した後混合して、攪拌しつつ冷却し、30℃まで冷却して、スキนครリームを調製した。

【0047】

【発明の効果】以上の如く、本発明は、肌荒れがなく、感触に優れ、且つ殺菌効果に優れた化粧料および化粧水が提供された。